



(19) RU (11) 2064210 (13) C1

(51) 6 H 01 M 8/12//C 25 B 9/00

Комитет Российской Федерации  
по патентам и товарным знакам

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**  
к патенту Российской Федерации

1

- (21) 93034845/07 (22) 02.07.93  
(46) 20.07.96 Бюл. № 20  
(75) Владимирова О.С., Груздев А.И., Копосова З.Л., Люцарева Л.А., Маркова Л.Н., Пивник Е.Д.  
(73) Груздев Александр Иванович  
(56) Патент США № 5085742, Н 01 М 6/00, 1992. Патент ФРГ № 3922673, Н 01 М 8/12, 1989. Патент США № 4877506, С 25 В 9/00, 1989. Патент США № 4459341, Н 01 М 8/12, 1984.  
(54) **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ УСТРОЙСТВО**  
(57) Использование: высокотемпературные электрохимические устройства: топливные элементы, кислородные насосы, электролизеры и газоанализаторы кислородсодержащих газов и других устройств на основе

2

стабилизированного диоксида циркония. Сущность изобретения: электрохимическое устройство содержит электроды, электрический соединитель и слой твердого электролита, выполненные из смеси оксидов металлов, включающих диоксид циркония, оксид кобальта и оксид металла, выбранного из группы, включающей оксид кальция, оксид магния, оксиды редкоземельных элементов или их смеси. Электролитный слой содержит (мас. %): диоксид циркония от 75 до 97, оксид кобальта. СоО от 0,013 до 1,97 и оксид металла остальное. Остальные элементы конструкции содержат (мас.%): диоксид циркония от 0,9 до 45, оксид кобальта, СоО от 50,35 до 98,9 и оксид металла остальное.

RU  
2064210  
C1

RU  
2064210  
C1

ФОНД ЭКСПЕРТОВ

14 Фев 1997

ВНИИГПЭ

Изобретение относится к области высокотемпературных электрохимических устройств с твердооксидным электролитом и может быть использовано в производстве топливных элементов, кислородных насосов, электролизеров и газоанализаторов кислородосодержащих газов и других устройств на основе стабилизированного диоксида циркония.

Известен твердооксидный топливный элемент трубчатой конструкции, представляющий собой пористую трубу, обеспечивающую подвод окислителя, на которую последовательно нанесены слои катода, электролита, анода, при этом электролит и анод имеют разрыв вдоль образующей, в котором размещены слои, выполняющие роль токопровода [1]. Топливный элемент планарной конструкции [2] выполнен в виде пакета пластин двух видов: пластина, образованная слоями катода, электролита, анода, и пластина, выполняющая роль токопровода и газоразделительного слоя, и имеющая на поверхности продольные (пазы для подвода и отвода реагентов). Известен монолитный твердооксидный кислородный насос [3], в котором катод, анод и газоразделительные слои выполнены из манганита лантана, а в качестве электролита используется стабилизированный иттрием диоксид циркония.

Наиболее близким к данному изобретению является высокотемпературный топливный элемент с твердым электролитом и керамическими электродами [4]. Элемент содержит пористый катод из электропроводной керамики, пористый анод из той же электропроводной керамики и твердый электролит из оксидной ионопроводящей керамики на основе стабилизированного диоксида гафния или циркония.

Недостатком известного электрохимического устройства являются его низкие электрические характеристики.

Задачей изобретения является создание высокотемпературного электрохимического устройства (ВЭУ), обладающего удовлетворительными электрическими характеристиками в совокупности с повышенным ресурсом работы в условиях многократного термоциклирования.

Указанный технический результат достигается тем, что: в электрохимическом устройстве, содержащем электроды, электрический соединитель и слой твердого электролита, выполненные из смеси оксидов металлов, включающих диоксид циркония и оксид металла, выбранного из группы, включающей: оксид кальция, оксид магния, оксиды редкоземельных элементов, или их

смеси, смесь оксидов металлов дополнительно содержит оксид кобальта при следующем соотношении компонентов (мас.%)

для электролитных слоев:

диоксид циркония	от 75 до 97 ;
оксид кобальта $\text{CoO}$	от 0,013 до 1,97;
оксид металла	остальное до 100 %.

для остальных элементов конструкции:

диоксид циркония	от 0,9 до 45 ;
оксид кобальта $\text{CoO}$	от 50,35 до 98,9;
оксид металла	остальное до 100 %.

Примеры конкретного выполнения:

Пример 1. Монолитный топливный элемент.

Методом соосаждения приготовлены два материала следующих составов М1:  $\text{ZrO}_2$  - 97 мас.%,  $\text{MgO}$  - 2,987,  $\text{CoO}$  - 0,013 мас.% и М2:  $\text{ZrO}_2$  - 45 мас.%,  $\text{MgO}$  - 4,65,  $\text{CoO}$  - 50,35 мас.%. Из полученных порошков приготовлены массы ЭМ1 и ЭМ2, содержащие дополнительно 7% раствор каучука в бензине при весовом соотношении порошок - раствор 1 : 0,8, и отлиты пленки П1 и П2 толщиной 0,3 мм. Из пленки П1, прокатанной до толщины 0,07 мм, вырублены квадратные заготовки твердого электролита (Э). Из пленки П2, прокатанной до толщины 0,15 мм, вырублены квадратные заготовки катодов (К) и анодов (А). Из пленки П2, прокатанной до толщины 0,07 мм, вырублены квадратные заготовки газоразделительных слоев (РС). Между двумя слоями непрокатанной пленки П2 заложена сетка из хлопковых волокон диаметром 0,3 мм и проведена их совместная прокатка до толщины 0,6 мм, после чего вырублены квадратные заготовки коммутационных и газоподводящих слоев (ТП). Заготовки собраны в пакет из трех комплектов, последовательно набранных слоев: РС, ТП, К, Э, А, ТП, РС. Собранный пакет спрессован при давлении 500 кг/см<sup>2</sup> и спечен при температуре 1400°C на воздухе в течение 1 часа. С помощью стеклоприпоя проведена герметизация противоположных боковых граней ТП к А и К и установка газовых и таковых коллекторов.

Пример 2. Трубчатый топливный элемент.

Методом соосаждения приготовлены два материала следующих составов М1:  $\text{ZrO}_2$  - 75 мас.%,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  - 23,03,  $\text{CoO}$  - 1,97 мас.% и М2:  $\text{ZrO}_2$  - 0,9 мас.%,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  - 0,2,  $\text{CoO}$  - 98,9 мас.%. Из полученных порошков приготовлены массы ЭМ1 и ЭМ2, содержащие дополнительно 7% раствор каучука в бензине при весовом соотношении порошок

- раствор 1 : 0,8 , и отлиты пленки П1 и П2 толщиной 0,3 мм. Из М2 методом экструзии сформирована пористая трубка с толщиной стенки 1 мм. Пленка П1, прокатанная до толщины 0,07 мм, уложена между двумя слоями из пленки П2, прокатанной до толщины 0,2 мм, проведена их совместная прокатка до толщины 0,35 мм. Из созданной многослойной структуры вырублена заготовка, которая нанесена с помощью изостатического прессования при давлении  $1000 \text{ кг/см}^2$  на внешнюю поверхность трубки с нахлестом краев в 2 мм, и проведена термообработка при температуре  $1150^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Плоской шлифовкой в месте нахлеста вскрыта поверхность трубки и в образовавшийся разрыв слоев электролита и внешнего электрода нанесен спой ЭМ2 толщиной 0,5 мм и шириной, равной величине разрыва слоя нижнего электрода. Конструкция спечена при температуре  $1450^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 1 часа, после чего проведена герметизация стеклоприпоем стыков, между торцами слоя электролита и слоя токопровода.

Сформированные вышеописанным способом электрохимические устройства обладали хорошими термомеханическими свойствами (без видимых изменений выдерживали 50 термоциклов нагрева-охлаждения от комнатной температуры до  $900^\circ\text{C}$  за 2 часа), позволяли получать в кратковременных режимах плотности тока до  $2 \text{ А/см}^2$ . Их

повышенные характеристики обусловлены, по-видимому, тем, что все составляющие их слои обладают одним и тем же набором химических элементов. Это способствует образованию между сформированными функциональными слоями переходных слоев с плавным изменением концентрации кобальта при неизменном соотношении концентрации остальных ингредиентов, и как следствие плавное изменение физикохимических характеристик в многослойной структуре. Очевидно образование таких относительно протяженных переходных слоев между электродами и электролитом и обуславливает полученные высокие электрохимические характеристики таких структур. Плавное изменение концентрации химических элементов в слоях, образующих электрохимическое устройство позволяет прогнозировать более высокую стабильность его характеристик во времени, т.к. основной причиной их ухудшения является взаимная диффузия на границах между разнородными слоями.

#### Источники информации

1. Патент США N 5085742, кл. МКИ H 01 M 6/00, 1992.
2. Патент ФРГ N 3922673, кл. МКИ H 01 M 8/12, 1989
3. Патент США N 4877506, кл. МКИ C 25 B 9/00, 1989.
4. Патент США N 4459341, кл. МКИ H 01 M 8/12, 1984.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Электрохимическое устройство, содержащее электроды, электрический соединитель и слой твердого электролита, выполненные из смеси оксидов металлов, включающих диоксид циркония и оксид металла, выбранного из группы, включающей: оксид кальция, оксид магния, оксиды редкоземельных элементов, или их смеси, отличающееся тем, что смесь оксидов металлов дополнительно содержит оксид кобальта при следующем соотношении компонентов, мас. %:

для электролитных слоев:

Диоксид циркония	75 - 97,
Оксид кобальта $\text{CoO}$	0,013 - 1,97,
Оксид металла	Остальное до 100%

Для остальных элементов конструкции:

Диоксид циркония	0,9 - 45,
Оксид кобальта $\text{CoO}$	50,35 - 98,3,
Оксид металла	Остальное до 100%